第 51 卷 第4期

第483-491页

2015年4月

全高学级 ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.51 No.4

Apr. 2015 pp.483-491

铝热合成 NiAI 共格强化的 FeNiCrAI 合金的组织 演化机理和力学性能*

王星 席文君 崔跃 李树杰

(北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京100191)

摘要利用XRD, SEM, TEM等实验方法, 研究了铝热合成法制备的FeNiCrAl合金的微观组织, 并研究了铝热剂成分中Al 含量对合金拉伸性能的影响. 结果表明, 当铝热剂中 AI 含量不超过 25.4% (质量分数)时, 合金的主要组成相是奥氏体; 当铝 热剂中AI含量达到26.6%时,合金主要组成相为铁素体,同时析出颗粒状的NiAI相;随着AI含量继续增加,颗粒状析出相 逐渐被编织状组织所取代. 编织状组织的产生是液相调幅分解的结果. 铝热剂中Al含量的增加, 会降低合金的断后延伸率. 当铝热剂中AI含量为26.6%时,合金的抗拉强度达到最大,为640.87 MPa.

关键词 铝热反应, NiAl, 拉伸性能, 液相调幅分解

中图法分类号 TG148

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2015)04-0483-09

MICROSTRUCTURE EVOLUTION MECHANISM AND MECHANICAL PROPERTIES OF FeNiCrAI ALLOY REINFORCED BY COHERENT NIAI SYNTHE-SIZED BY THERMITE PROCESS

WANG Xing, XI Wenjun, CUI Yue, LI Shujie

Materials Science & Engineering School, Beihang University, Beijing 100191

Correspondent: XI Wenjun, professor, Tel: (010)82338190, E-mail: xiwj@buaa.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51472015)

Manuscript received 2014-09-09, in revised form 2014-12-09

ABSTRACT The excellent thermal conductivity, low thermal expansion and high oxidation resistance of ferritic FeNiCrAl alloys, provide them with the potential to be replacements for nickel-based superalloys in high-temperature applications. However, their usage is limited, because of their poor high-temperature mechanical properties. The high melting point of NiAl intermetallic compounds, together with their excellent high temperature stability and similar lattice parameters to α -Fe, allow them to be used to coherently strengthen ferritic FeNiCrAl alloys to extend their high-temperature performance. Traditionally, these Fe(Ni, Cr)/NiAl alloys are prepared by vacuum reaction melting followed by an aging process. But the aging process has drawbacks including excessive cost, the length of aging time required and coarsening of the NiAl phase at high temperature. A more cost-effective thermite reaction process, was tried to prepare the Fe(Ni, Cr)/NiAl alloys. In this route, ferrite FeNiCrAl alloys were strengthened by a high volume fraction nanoscale-NiAl phase which was achieved without using the aging process. Several types of thermites were designed and studies were conducted to explore the transformations of the alloy microstructures and the changes of the tensile properties with the various thermite compositions. The microstructures of these thermites synthesized Fe(Ni, Cr)/NiAl alloys were investigated using XRD, SEM, EDS, TEM and SAED.

收到初稿日期: 2014-09-09, 收到修改稿日期: 2014-12-09

作者简介: 王星, 男, 1989年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00497



^{*}国家自然科学基金资助项目51472015

The effect of Al content in the thermites on the microstructures of the alloys was studied. Experimental results showed that when the thermites contained no more than 25.4% (mass fraction) of Al, the synthesized Fe(Ni, Cr)/Ni-Al alloys were composed primarily of an austenite phase. The main component phase of the alloy composites was transformed into ferrite when the mass fraction of Al in the thermites was 26.6%, meanwhile the NiAl particle precipitates arose. As the Al content of the mixture was further increased, the NiAl precipitates were gradually replaced by an intertexture structure. The intertexture structure was totally dominant when the mass fraction of Al in the thermites was 31.4%. Experimental results showed that this intertexture microstructure material was composed of a ferritic FeNiCrAl matrix with a width of 80~100 nm and NiAl precipitates with a width of about 50 nm, and the two phases matched coherently. This microstructure resulted from liquid spinodal decomposition. The effect of Al content on the mechanical properties of the alloys was also investigated. The increase of the Al content in the thermites resulted in a decrease of the elongation of the alloys, which varied from 25.5% to 1.7% when the mass fraction of Al ranged from 24.2% to 29.0%. When the thermites contained 26.6% mass fraction of Al, the tensile strength of the alloy achieved its maximum value of 640.87 MPa.

KEY WORDS thermite process, NiAl, tensile property, liquid spinodal decomposition

与耐热奥氏体钢相比, 耐热铁素体钢具有热膨胀系数低、抗高温氧化性优良、热传导率高、耐辐射损伤性能好以及成本低的特点, 在原子能工业及未来的核聚变反应堆中有广阔的应用前景. 但是其在600 $^{\circ}$ C以上的高温强度和高温抗蠕变性能较差, 这限制了它的应用范围 $^{\circ}$ L. 研究 $^{\circ}$ 发现, 通过两相共格强化的机制, 可有效提高铁素体合金的高温抗蠕变性能. B2 结构的 NiAl 金属间化合物, 与 α -Fe 同为bcc 结构, 其晶格常数(0.28864 nm)与 α -Fe 的晶格常数(0.28665 nm)极为接近 $^{\circ}$, 因此可满足在 bcc 结构的铁基合金中作为共格强化相的要求, 并得到类似镍基高温合金中的 γ - γ' 共格强化组织结构 $^{\circ}$ 1.

目前, 共格沉淀强化的 Fe-Ni-Al 合金体系的制备主要通过真空反应熔炼和时效来实现. Calderon等^[2,6]对 Fe-Ni-Al 合金在不同温度和不同时间下的时效行为作了大量研究, 并讨论了体系的粗化动力学.

为了提高合金体系的抗氧化性能, Hao 等^[7]在Fe-Ni-Al体系中加入了Cr, 并发现Cr会几乎全部固溶在 α -Fe中. Fe-Ni-Cr-Al合金由于结合了铁素体Fe-Cr-Al合金出色的抗氧化性和具有高体积分数B2相的Fe-Ni-Al合金优异的高温强度, 通过在铁基体中析出NiAl有序相得到合适的微观结构, 有潜力作为一种新型的性能优异的高温结构材料^[8]. Vo等^[9]深入研究了时效Fe-Ni-Cr-Al合金的微观组织, 对 α -Fe中NiAl析出相的体积分数和尺寸进行了统计, 并研究了其高温蠕变后的组织和性能变化.

Bradley和 Taylor^[10]经过对体系的相图和热力学研究认为, 在提供充足 Al 的情况下, Ni Al 析出相在 α -Fe 中的体积分数可以在很大的范围内变动. Stallybrass 和 Sauthoff^[8]将 Fe-Ni-Cr-Al 合金样品在

900 ℃下时效100 h后,发现随着原料中Al和Ni含量的增加,NiAl析出相在体积分数提高的同时,其形状也由颗粒状逐渐变为一种未曾被观察到过的编织状组织,并对此种合金在高温下的压缩屈服强度作了研究,但是未对这种编织状组织的形成原因作出解释.

通过时效制备NiAl相共格强化的Fe-Ni-Cr-Al 合金的方法仍存在周期过长、生产成本过高以及 NiAl相在长时间高温时效制备过程中长大粗化的 问题, 故研究者们仍然对Fe-Ni-Cr-Al合金的制备方 法进行着新的探索. 燃烧合成技术, 作为一种制备 高温、难熔和耐磨材料的方法,以其低成本、节能、 设备简单等优势, 通过与离心铸造等传统工艺的结 合, 越来越受到各国学者的重视[11~14]. 本工作通过铝 热反应燃烧合成工艺制备Fe-Ni-Cr-Al合金, 工艺简 单, 反应时间短, 并且不使用时效工艺, 就可以制备 出具有纳米尺度、高体积分数NiAl相强化的铁素体 合金, 避免了长时间时效导致的工期长、成本高以 及NiAl相粗化现象. 通过增加铝热剂中的Al含量, 样品中同样出现了Stallybrass和Sauthoff^[8]通过时效 方法观察到的编织状显微组织. 本工作尝试对这种 编织状组织的形成机理进行探讨,并研究铝热剂中 Al含量的变化对样品显微组织和拉伸性能的影响.

1 实验方法

采用铝热反应合成工艺制备 Fe(Ni, Cr)/NiAl合金,以 Fe₂O₃,NiO,Cr₂O₃,CrO₃ 和 Al 为铝热剂原料. 为保证所得到的合金能够满足 α -Fe 和 NiAl 两相共存的热力学条件,并使铝热反应过程能够放出足够的热量以使反应更加彻底,结合相关相图[15]和 Thermo-calc 热力学软件设计本实验所用铝热剂成分,如



表1所示. 各组成分中还原剂 AI 的含量发生变化, 而其他成分保持不变. 每次实验所用铝热剂总质量 为500 g.

样品制备主要过程是:将铝热剂研磨混合均匀,装入石墨坩埚中(坩埚底部有小孔),小孔用 Al 箔密封,外部包覆保温材料用来防止散热.将坩埚连同保温材料一起放入干燥箱中,在120 ℃下保温2h后取出.铝热反应合成装置如图1所示.将石墨坩埚置于Cu模具上,中间放入陶瓷过滤器以滤去反应过程中产生的杂质,用通电W丝点燃原料粉末,原料一经点燃便可发生氧化还原反应,并依靠反应放出的热量维持反应的进行.

反应过程中发生的化学反应较为复杂, 但一般 认为主要有以下反应:

Fe₂O₃ + 2Al = 2Fe + Al₂O₃

$$(\Delta H = -836 \text{ kJ/mol})$$
 (1)

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

$$(\Delta H = -530 \text{ kJ/mol})$$

$$CrO_3 + 2Al = Cr + Al_2O_3$$

$$(\Delta H = -1094 \text{ kJ/mol}) \tag{3}$$

$$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$$

$$(\Delta H = -928 \text{ kJ/mol}) \tag{4}$$

式中, ΔH 为室温下每摩尔反应所放出的热量. 从化学反应方程式(1)~(4)可知, 多元铝热反应的主要反应产物是 Fe, Ni, Cr 和 Al₂O₃. 反应将放出大量的热, 使所有产物都处于熔融状态. Al₂O₃密度小, 与 FeNi-CrAl 合金熔体润湿性较差, 在重力作用下有从熔体中分离的趋势. 由于铝热反应过程中所能达到的反应温度极高, 在熔体凝固的过程中, Al₂O₃有充足的时间从合金中上浮出去, 形成 Al₂O₃渣层. 熔体凝固后, Al₂O₃适层待到合金样品.

反应过程中,高温熔体把AI 箔熔穿,注入到预置的Cu模具中,熔体凝固后去掉表面的Al₂O₃渣层得到合金样品.所得合金样品为柱状,直径约为16 mm,长度约为120 mm,质量约为150 g,损失的质量来源于杂质的分离和反应过程中物料的飞溅与模具中的残留.

利用 JSM-6010LA 扫描电子显微镜(SEM)和 Apolo-300 场发射 SEM 观察合金的显微组织,并利用 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)结合选区电子 衍射(SAED)和能谱(EDS)分析进一步研究合金的显微形貌和各相成分. 对一定成分的合金样品在 500,700 和 900 ℃下时效 100 min,并利用 JSM-6010LA SEM 观察其显微组织变化.

利用MTS810材料拉伸试验机测试合金的拉伸性能,并用JSM-6010LA SEM观察拉伸试样的断口形貌. 利用线切割方法,将合金样品加工为标距段长度10 mm,厚1.5 mm,宽2.5 mm,总长34 mm的拉伸试样,为了消除试样表面缺陷对力学性能可能造成的不利影响,将试样磨平并打磨至光亮.为了消除拉伸实验时的机器误差,在样品上粘贴BX120-2AA型应变片,并连接JC-4a智能静态应变仪,将应

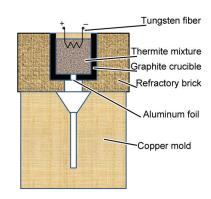


图1铝热反应合成装置图

Fig.1 Schematic of thermite reaction process

表1实验所用铝热剂物质及含量

(2)

Table 1 Chemical composition and content of thermites

			(mass fraction / %)		
Specimen No.	CrO_3	Cr_2O_3	Al	NiO	Fe_2O_3
1	15.6	9.8	24.2	13.6	36.8
2	15.4	9.6	25.4	13.4	36.2
3	15.2	9.5	26.6	13.2	35.5
4	14.9	9.4	27.8	12.9	35.0
5	14.6	9.2	29.0	12.8	34.4
6	14.4	9.0	30.2	12.6	33.8
7	14.2	8.9	31.4	12.3	33.2

第51卷

变仪测得曲线与拉伸试验机测得曲线进行拟合,得到较为准确的应力-应变曲线.

2 结果与讨论

2.1 铝热剂成分对显微组织的影响

图 2 是 7 组不同 Al 含量的铝热剂反应合成样品的显微组织的 SEM 像. 图 2a 和 b 分别为铝热剂中 Al 含量为 24.2%和 25.4%时合成样品的 SEM 像. 可以看出, 2 种合金都由树枝晶组成, 晶粒尺寸为 5~10 μm. XRD 谱(图 3)表明, 合金由 fcc 结构的奥氏体组成. EDS 分析结果(表 2)显示, 此时合金主要由 Fe, Ni, Cr 和 Al 组成.

图 2c 为铝热剂中 Al 含量为 26.6%时合成样品的 SEM 像. 可以看出, 合金由等轴晶组成, 直径为 $40\sim50~\mu m$, EDS 分析(表 3)表明, 合金仍然主要由 Fe, Ni, Cr和 Al 组成, XRD 谱(图 3)表明, 铝热剂中 Al 含量超过 26.6%后, 合金的主要组成相由 fcc 结构的奥氏体变为 bcc 结构的铁素体. 此时, 在衍射角 2θ =44.50°, 64.75°和81.96°处出现了 3个较大的衍射峰, 为 bcc 结构的铁素体和 B2 结构的 NiAl 金属间化合物的 晶体结构基本相同, 晶格常数也非常相似, 故它们

的主峰位置基本重合.

当铝热剂中 AI 含量继续增加, 达到 27.8%时, 合金晶粒内部开始出现大量非常细小的颗粒状析出相, 部分晶界处出现细小的板条状组织(图 2d). 从晶粒内部组织的 SEM 高倍像(图 2e)可看出, 颗粒状析出相呈方块状, 尺寸为 50~100 nm. 结合 XRD 结果判断, 在 2θ=31.06°处出现了一个强度较小的超结构衍射峰, 表明存在 NiAI 有序相, 推测方块状的黑色颗粒是 NiAI 金属间化合物. 图 2f 和 g 分别为铝热剂中 AI 含量为 29.0%和 30.2%时合成合金的显微组织. 可见, 随着铝热剂中 AI 含量的进一步增加, 原本仅在晶界处出现的板条状组织开始向晶粒内扩展, 晶粒之间形成大面积的编织状组织, 个别小晶粒全部由编织状的组织构成. 当铝热剂中 AI 含量达到31.4%时(图 2h 和 i), 合金已由遍布编织状组织的等轴晶粒组成, 晶粒尺寸为 20~30 μm.

图 4a 是晶粒内部方块状析出相的 TEM 像. 可以看出, 析出相的尺寸在 50~100 nm之间. 方块状析出相的选区电子衍射(SAED)谱(图 4a 中插图)标定结果证明, 方块状析出相是 NiAl 相. 图 4b 是编织状组织的 TEM 像. 可以看出, 编织状组织由交替排列

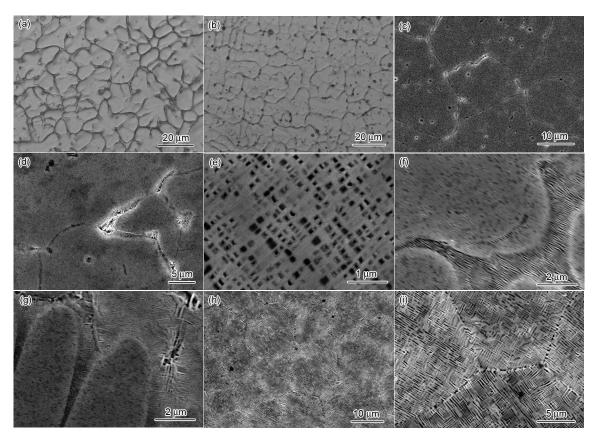


图2 不同铝热剂成分下Fe(Ni, Cr)/NiAl合金的SEM像

Fig.2 SEM images of Fe(Ni, Cr)/NiAl alloys with Al contents of 24.2% (a), 25.4% (b), 26.6% (c), 27.8% (d, e), 29.0% (f), 30.2% (g) and 31.4% (h, i) in thermites

种组织区域并没有明显的界面.

的2种板条状相相互连接而成,深色区域(基体)宽度为80~100 nm, 浅色区域宽度约为50 nm. 结合XRD分析结果(图3)判断,基体是bcc结构的铁素体相,而

分析结果(图3)判断, 基体是 bcc 结构的铁素体相, 而较窄的板条相为 NiAl 相. SAED 谱(图 4b 中插图)证明合金编织状组织区域由 bcc 结构的铁素体相和 Ni-Al 金属间化合物组成, 且 NiAl 相与铁素体相(α-Fe (Ni, Cr))的取向关系为[001]_α/[001]_α, (110)_α/(110)_α, 两相保持共格或半共格关系. 图 4c 是方块状析出区

域和编织状组织过渡区域的 TEM 像. 可以看出, 2

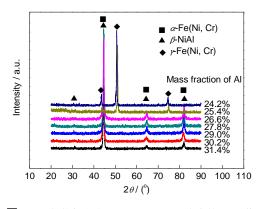


图 3 不同铝热剂成分下 Fe(Ni, Cr)/NiAl 合金的 XRD 谱 Fig.3 XRD spectra of Fe(Ni, Cr)/NiAl alloys with different Al contents in thermites

2.2 组织演变机理

本实验中参与反应的元素较多,针对 FeNiCrAl 四元合金体系的分析较为复杂,而现有的 FeNiAl 三元合金体系与 FeNiCrAl 体系较为相似,可从其着手分析. 而 Cr/Fe 之间的结合力远大于 Cr/NiAl 相之间的结合力仍,因此 Cr 更倾向于与 Fe 结合,形成 α -Fe (Ni, Cr)铁素体相.

根据 Bradley^[16-18]提出的 FeNiAl 三元相图 750 \mathbb{C} 水平截面图和垂直截面图, α ,代表无序的 bcc 相, α .代表 NiAl 有序的超结构相, γ 代表奥氏体相. 本工作铝热剂成分中,Fe与Ni的原子比始终保持为5:2左右,随着Al含量的增加,合金在相图中的成分点也发生相应变化. 当铝热剂中的Al含量不超过25.4%时,成分点位于相图中 γ 相区,此时合金的主要组成相为奥氏体相. 铝热反应中Al欠量,而氧化物为过量,较低的Al含量导致其未能将各类氧化物中的金属元素全部还原,大部分Al会以Al₂O₃渣的形式从合金中分离出去.

随着铝热剂中Al含量的继续增加,合金的成分点进入相图中 α 1相和 α 2相的共存相区,为本实验中观察到 α -Fe(Ni, Cr)基体与NiAl相共存的区域.此

表2 铝热剂中AI含量为24.2%时合金的EDS分析结果

Table 2 EDS results of the alloy with Al content of 24.2% in thermites

Composition	Fe	Ni	Cr	Al
Atomic fraction / %	54.30	20.78	23.64	1.28
Mass fraction / %	54.97	22.11	22.29	0.63

表3 铝热剂中AI含量为26.6%时合金的EDS分析结果

Table 3 EDS results of the alloy with Al content of 26.6% in thermites

Composition	Fe	Ni	Cr	Al
Atomic fraction / %	50.67	21.75	26.11	1.47
Mass fraction / %	51.41	23.20	24.67	0.72

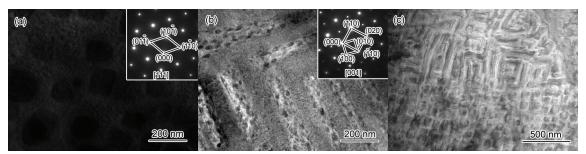


图 4 合金中方块状析出相、编织状组织、以及方块状析出相和编织状组织过渡区域的TEM 像和 SAED 谱

Fig.4 TEM images of the square microstructure (a), intertexture microstructure (b) and transition region of the square microstructure and the intertexture microstructure (c) (Insets show the corresponding SAED patterns)

时 Fe, Ni 和 Cr 以 bcc 的形式存在, 而 B2 结构的 Ni Al 相与 bcc 结构的 α -Fe(Ni, Cr)共格, 较低的界面能使其可以大量析出, 达到共格沉淀强化的作用.

Al含量继续增加时,本实验中所观察到的NiAl相的形状从颗粒状变为编织状,这种编织状组织首先在晶界处开始形成.这种编织状组织与典型调幅分解组织(如Fe₃₀Ni₂₀Mn₂₅Al₂₅调幅组织¹¹⁹等)非常类似,而与形核长大过程形成的组织差异较大. α -Fe(Ni, Cr)+NiAl两相组成的区域为溶混间隙,代表了两相的不互溶区域,而体系中存在溶混间隙是出现调幅分解现象的前提条件. 因此可以推断,该编织状组织的形成机制为调幅分解.

根据 Cahn^[20-22]提出的理论, 当体系的成分-自由能曲线中出现拐点时, 拐点区域内会发生上坡扩散, 形成 2 种溶质的富集和贫化区, 并互相连接形成网状结构. 调幅分解过程中, 新相和母相虽然是共格关系, 但由于溶质和溶剂原子的半径存在差异, 所以, 新相-母相之间会产生一定的弹性应变. 而合金本身的弹性是各向异性的, 所以调幅分解后的第二相粒子往往选择弹性应变抗力较小的晶向择优快速长大, 以降低体系的自由能, 故会形成两相间互相垂直定向排列的周期性网状结构, 即编织状结构.

结合前期研究结果[23],可以认为本实验中的调 幅分解是在液相中发生的,即在液相下,金属熔体 中就已经出现了Fe, Cr原子和Ni, Al原子的富集. 液 相调幅分解早期在氧化物玻璃中出现[24], 最新的实 验证据表明,合金的液相调幅分解在深度过冷的熔 体中发生[25-27]. 在深过冷条件下, 熔体的黏度增大而 扩散系数下降, 使在金属中出现液相分离现象成为 可能. 在本实验中, Al₂O₃渣从熔体中分离出去, 提纯 了熔体, 为深过冷创造了条件; 同时熔体极快的冷 却速率,也为合金在液态下发生调幅分解提供了可 能. 当铝热剂中的 Al 含量在 27.8%~30.2%之间时, 由于晶界处的凝固点较低,熔体极快的冷却速率使 得晶界处有着较高的过冷度,故在晶界处首先出现 了编织状组织. 随着 AI 含量的进一步增加, 液相调 幅分解得以满足更好的热力学和动力学条件, 故编 织状组织可以遍布整个晶粒.

在本工作使用的铝热剂中添加TiO2凝胶,在反应合成的合金中,发现了大量弥散分布的纳米Al2O3颗粒,而这些纳米Al2O3颗粒都与NiAl金属间化合物共生[23].由于纳米Al2O3颗粒只有在液相的熔体中才能移动,故如果调幅分解在固相中发生,纳米

Al₂O₃颗粒应该在整个组织中均匀分布. 因此认为, 在合金凝固之前, 就已经出现了Fe, Cr和Ni, Al 2种 成分的元素富集区, 而率先析出的Al₂O₃颗粒由于界 面能和Brown 运动的作用移动到了界面能较低的 Ni, Al 元素富集区. 这种现象为本实验的调幅分解 在液相中发生提供了有力证据.

本工作还初步研究了NiAl相在高温时效过程中的尺寸稳定性. 图5是合金未经时效时的显微组织与在500,700和900 ℃下时效100 min后的显微组织比较结果. 可见, 合金时效后仍为较清晰的编织状组织. NiAl相的尺寸在60~80 nm之间, 相对未经时效合金的NiAl相的尺寸(50~60 nm)有一定程度的长大. Taillard等^[28]发现, 当NiAl相的尺寸小于300 nm时, 能与基体保持共格或半共格关系. 据此分析, 在本工作的实验条件下, NiAl相仍能与铁素体基体保持较好的共格关系. 有关组织稳定性的更详细的研究工作仍在进行中.

2.3 力学性能

图 6 为改变铝热剂中的 Al 含量时合金的拉伸应力-应变曲线. 可以看出, 合金的抗拉强度随铝热剂中 Al 含量的增加呈先增加后减小的趋势, 当 Al 含量为 26.6%时, 合金的抗拉强度达到最大, 为 640.87 MPa. 当 Al 含量进一步增加时, 合金的抗拉强度迅速降低.

图7是合金的抗拉强度和断后延伸率随铝热剂中AI含量的变化趋势.可以看出,当铝热剂中AI含量增加时,合金断后延伸率始终呈下降趋势,当AI含量为24.2%时,断后延伸率达到25.5%,而当AI含量为29.0%时,断后延伸率仅为1.7%.

合金拉伸断口形貌如图8所示.可以看出,当铝热剂中AI含量为24.2%时,断口由大量细小的韧窝组成,可推断出合金为韧性断裂(图8a和b). 当铝热剂中AI含量为26.6%时,合金的断口由大量的韧窝和有解理特征的河流断口形貌组成(图8c和d),结合此时合金的断后延伸率大于5%判断,合金的断裂机制仍为韧性断裂. 当铝热剂中AI含量为29.0%时,断口是台阶状的微观组织(图8e和f),可推断出此时合金已发生明显的脆性断裂.

铝热剂中Al含量较低时,合成的合金由fcc的 奥氏体(γ -Fe(Ni, Cr))组成,没有NiAl等析出相,合金 表现出了类似奥氏体不锈钢的很好的延展性和韧 性. 当合金由铁素体组成时,合金中析出大量细小 的NiAl颗粒状增强相,由于沉淀强化的作用,合金 的强度显著提高. 但颗粒状增强相的出现会使合金

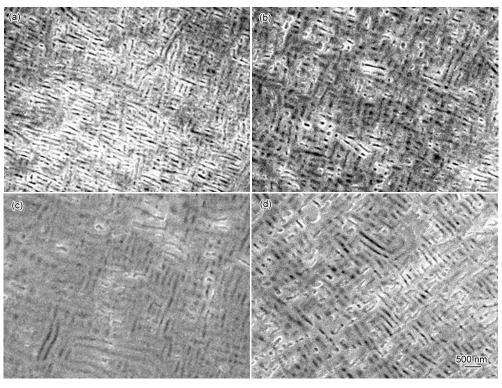


图 5 铝热剂中 Al 含量为31.4%时制备的 Fe(Ni, Cr)/NiAl 合金未经时效和在不同温度下时效100 min 后的 SEM 像 Fig.5 SEM images of Fe(Ni, Cr)/NiAl alloys with Al content of 31.4% in thermites without aging (a) and aged at 500 ℃ (b), 700 ℃ (c) and 900 ℃ (d) for 100 min

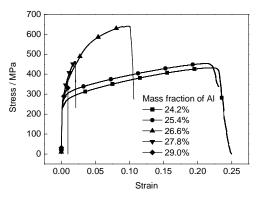


图 6 不同铝热剂成分下 Fe(Ni, Cr)/NiAl 合金的拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Tensile stress-strain curves of Fe(Ni, Cr)/NiAl alloys with different Al contents in thermites

的延展性和韧性略有降低. 当NiAl增强相的体积分数进一步增加并形成编织状结构后, 合金的脆性则明显增加. 这是因为NiAl金属间化合物在室温下是脆性相, 当脆性的NiAl相体积分数增加到接近50%并相互连通成相互平行的板条时, 合金中一旦出现裂纹, 裂纹就容易沿着脆性的NiAl相快速扩展, 增加合金的脆性. 此外, 铝热剂中Al含量较高时, 合成的合金晶粒尺寸较大, 在20~30 μm之间, 这也是合金较脆的原因之一.

相关文献[29]指出, 耐热奥氏体不锈钢 AISI 304

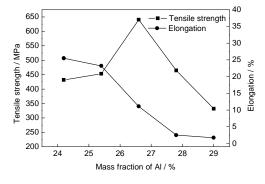


图 7 Fe(Ni, Cr)/NiAl 合金的抗拉强度及延伸率随铝热剂中Al含量的变化曲线

Fig.7 Effect of Al content in thermites on tensile strength and elongation of Fe(Ni, Cr)/NiAl alloys

(含 18%Cr, 8%Ni)的室温拉伸强度为 585 MPa, 耐热铁素体不锈钢 AISI 430 (含 16%Cr~18%Cr)的室温拉伸强度 539 MPa, 抗腐蚀高温合金 Alloy 800 (含 21%Cr, 32.5%Ni)的室温拉伸强度为 600 MPa. Teng 等[30]对 NiAl 相强化的 FeNiCrAl 合金(含 10%Cr, 10%Ni)的室温塑性做了研究, 三点弯曲实验结果表明, 当其制得合金中 Al 的质量分数达 5%以上时, 室温延伸率不足 2%. 本工作铝热合成工艺制备的 Fe(Ni, Cr)/NiAl 合金, 当铝热剂中 Al 含量为26.6%时, 合金的室温拉伸强度为 640.87 MPa, 延伸

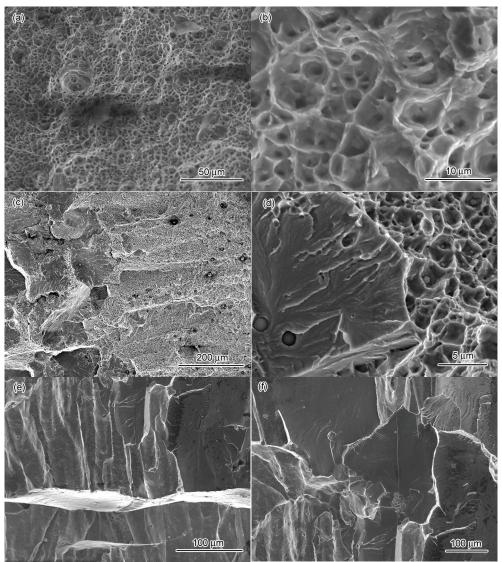


图 8 不同的铝热剂成分下Fe(Ni, Cr)/NiAl 合金拉伸断口的 SEM 像

Fig.8 SEM images of the fracture morphologies of Fe(Ni, Cr)/NiAl alloys with Al contents of 24.2% (a, b), 26.6% (c, d) and 29.0% (e, f) in thermites

率为11.1%,与传统耐热钢相比,强度有一定程度的提高,延伸率比时效析出NiAl相强化的FeNi-CrAl合金明显提高.

3 结论

- (1) 当铝热剂中 Al 含量较低时, 合金的主要组成相为奥氏体; 随着 Al 含量的增加, 合金的主要组成相由奥氏体变为铁素体, 并伴随颗粒状 Ni Al 相的析出; 随着 Al 含量的继续增加, 颗粒状 Ni Al 相逐渐被编织状组织取代.
- (2) 编织状组织由 α -Fe(Ni, Cr)合金和板条状 NiAl析出相组成,产生编织状组织的机理是冷却过程中液相下的调幅分解.
- (3) 随着铝热剂中Al含量增加,合金的断后延伸率降低,当Al含量为24.2%时,断后延伸率达到

25.5%, 而当 Al 含量为 29.0%时, 断后延伸率仅为 1.7%. 同时, 抗拉强度呈先增后减趋势. 当铝热剂中 Al 含量为 26.6%时, 合金的抗拉强度达到最大, 为 640.87 MPa.

参考文献

- [1] Masuyama F. ISIJ Int, 2001; 41: 612
- [2] Calderon H, Fine M E. Mater Sci Eng, 1984; 63: 197
- [3] Pearson W B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Oxford: Pergamon Press, 1958: 347
- [4] Stallybrass C, Schneider A, Sauthoff G. Intermetallics, 2005; 13: 1263
- [5] Sudbrack C K, Yoon K E, Noebe R D, Seidman D N. Acta Mater, 2006; 54: 3199
- [6] Calderon H A, Fine M E, Weertman J R. Metall Trans, 1988; 19A: 1135
- [7] Hao S M, Ishida K, Nishizawa T. Metall Trans, 1985; 16A: 179



- [8] Stallybrass C, Sauthoff G. Mater Sci Eng, 2004; A387: 985
- [9] Vo N Q, Liebscher C H, Rawlings M J, Asta M, Dunand D C. Acta Mater, 2014; 71: 89
- [10] Bradley A J, Taylor A. Proc R Soc London, 1938; 166(A926): 353
- [11] Yin S. Combustion Synthesis. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 1

(殷 声. 燃烧合成. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 1)

- [12] Borovinskaya I P. Pure Appl Chem, 1992; 64: 919
- [13] Yukhvid V I. Pure Appl Chem, 1992; 64: 977
- [14] Fu Z Y. Acta Mater Comp Sin, 2000; 17(1): 5 (傅正义. 复合材料学报, 2000; 17(1): 5)
- [15] Hao S M, Takayama T, Ishida K, Nishizawa T. Metall Trans, 1984; 15A: 1819
- [16] Bradley A J. J Iron Steel Inst, 1949; 163: 19
- [17] Bradley A J. J Iron Steel Inst, 1951; 168: 233
- [18] Bradley A J. J Iron Steel Inst, 1952; 171: 41
- [19] Hanna J A, Baker I, Wittmann M W, Munroe P R. J Mater Res,

2005; 20: 791

- [20] Cahn J W. Acta Metall, 1961; 9: 795
- [21] Cahn J W. Acta Metall, 1962; 10: 179
- [22] Cahn J W. Acta Metall, 1962; 10: 907
- [23] Xi W, Peng R L, Wu W, Li N, Wang S, Johansson S. *J Mater Sci*, 2012: 47: 3585
- [24] Zhang C Q, Yao K F. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 870 (张长青, 姚可夫. 金属学报, 2006; 42: 870)
- [25] Ma N G, Kui H W. *China Mech Eng*, 2000; 11: 1298 (马南钢, Kui H W. 中国机械工程, 2000; 11: 1298)
- [26] Lee K L, Kui H W. J Mater Res, 1999; 14: 3653
- [27] Yuen C W, Lee K L, Kui H W. J Mater Res, 1997; 12: 314
- [28] Taillard R, Pineau A, Thomas B J. Mater Sci Eng, 1982; 54: 209
- [29] Rothman M F. High-Temperature Property Data: Ferrous Alloys. Metals Park, OH: ASM International, 1987: 250
- [30] Teng Z K, Liu C T, Ghosh G, Liaw P K, Fine M E. *Intermetallics*, 2010; 18: 1437

(责任编辑:肖素红)

